

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-269586

(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.Cl.

C22C 19/00

B23K 20/00

C22C 1/00

C22C 1/04

(21)Application number : 10-095493

(71)Applicant : HIROSHIMA PREFECTURE SANGYO  
GIJUTSU SHINKO KIKO

(22)Date of filing : 23.03.1998

(72)Inventor : FUNAKI KEIJI  
ORIMO SHINICHI  
YOSHIMITSU YOSHIKUNI  
FUJII HIRONOBU

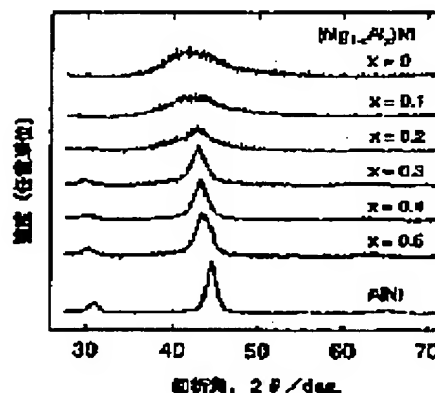
(54) MAGNESIUM-NICKEL HYDROGEN STORAGE ALLOY HAVING STABLE CRYSTAL STRUCTURE, AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an Mg-Ni hydrogen storage alloy where crystal structure is stabilized in such a way that the crystal lattice of a base phase can be maintained and an interstitial hydride can be formed by the reception of a hydrogen atom in an interstitial position and also the occurrence of phase decomposition (disproportionation) and structural phase transition can be inhibited at the time of occluding/releasing hydrogen.

SOLUTION: A crystal lattice is formed by partially substituting Mg and/or Ni as constituent element of a starting material by another metallic element, and a crystal structure is controlled so that an interstitial hydride can be formed by the reception of a hydrogen atom in an interstitial position and also the occurrence of disproportionation and structural phase transition can be inhibited at the time of occluding/releasing hydrogen.

A means of stabilizing the crystal structure is MA treatment. When amorphous MgNi (alloy) is used as the starting material and Al is used as the another metallic element, an Mg-Ni hydrogen storage alloy of cubic structure can be obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-269586

(43)公開日 平成11年(1999)10月5日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 2 2 C 19/00

C 2 2 C 19/00

F

B 2 3 K 20/00

B 2 3 K 20/00

C 2 2 C 1/00

C 2 2 C 1/00

N

1/04

1/04

B

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平10-95493

(22)出願日 平成10年(1998)3月23日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成9年9月24日  
発行の「日本金属学会講演概要」に発表

(71)出願人 596063056

財団法人広島県産業技術振興機構

広島県広島市中区千田町3丁目7-47

(72)発明者 舟木 敬二

広島県福山市本庄町中1-16-21-102

(72)発明者 折茂 慎一

広島県東広島市鏡山2-360 ががら第2  
官舎2-306号

(72)発明者 好満 芳邦

広島県呉市晴海町11-21

(72)発明者 藤井 博信

広島県東広島市高屋高美が丘5丁目2-2  
-606

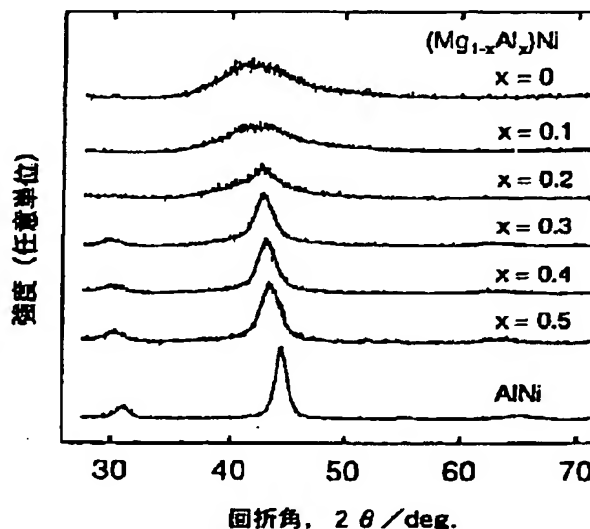
(74)代理人 弁理士 三原 靖雄

(54)【発明の名称】 安定な結晶構造を有するMg-Ni系水素吸蔵合金及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】母相の結晶格子を保持でき、格子間位置に水素原子を受入れて侵入型水素化物を形成可能で、水素を吸蔵・放出する際に相分解（不均化反応）や構造相転移を抑制可能に結晶構造を安定化させたMg-Ni系水素吸蔵合金を得る。

【解決手段】出発原料の構成元素であるMgおよび／またはNiを他の金属元素で部分置換してゆくことにより、結晶格子を形成し、格子間位置に水素原子を受け入れて侵入型水素化物を形成可能で、水素を吸蔵・放出する際に不均化反応や構造相転移を抑制可能に結晶構造制御する。結晶構造の安定化手段はMA処理である。出発原料を非晶質MgNi（合金）とし、他の金属元素をAlとした場合、立方晶構造のMg-Ni系水素吸蔵合金を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 特定の結晶構造に安定化させた Mg-Ni 系水素吸蔵合金であって、構成元素である Mg および/または Ni が他の金属元素により部分置換され、かつ、結晶格子を形成してなり、その格子間位置に水素原子を受け入れて侵入型水素化物を形成するようにしたことを特徴とする安定な結晶構造を有する Mg-Ni 系水素吸蔵合金。

【請求項 2】 Mg-Ni 系水素吸蔵合金において、構成元素である Mg および/または Ni を他の金属元素で部分置換することにより得られる特定の結晶構造に安定化させた合金であって、次の性質を有するように結晶構造制御された安定な結晶構造を有する Mg-Ni 系水素吸蔵合金。

イ) 結晶格子を形成する。

ロ) 格子間位置に水素原子を受け入れて侵入型水素化物を形成し、水素を吸蔵・放出する際に不均化反応や構造相転移を抑制する。

【請求項 3】 結晶格子が単相又は多相の立方晶構造を有するものである請求項 1 又は 2 記載の安定な結晶構造を有する Mg-Ni 系水素吸蔵合金。

【請求項 4】 結晶格子が単相又は多相の斜方晶構造を有するものである請求項 1 又は 2 記載の安定な結晶構造を有する Mg-Ni 系水素吸蔵合金。

【請求項 5】 特定の結晶構造に安定化させた Mg-Ni 系水素吸蔵合金の製造方法であって、構成元素である Mg および/または Ni を他の金属元素で部分置換してゆくことにより、結晶格子を形成し、格子間位置に水素原子を受け入れて侵入型水素化物を形成可能で、水素を吸蔵・放出する際に不均化反応や構造相転移を抑制可能に結晶構造制御することを特徴とする安定な結晶構造を有する Mg-Ni 系水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 6】 結晶構造の安定化手段が MA 処理であって、単相又は多相の立方晶構造に安定化するものである請求項 5 記載の安定な結晶構造を有する Mg-Ni 系水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 7】 結晶構造の安定化手段が MA 処理であって、単相又は多相の斜方晶構造に安定化するものである請求項 5 記載の安定な結晶構造を有する Mg-Ni 系水素吸蔵合金の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マグネシウム（以下、Mg。）及びニッケル（以下、Ni。）を主要な構成元素とする高容量水素吸蔵合金に係り、詳しくは、母相の結晶格子を保持でき、格子間位置に水素原子を受入れて侵入型水素化物を形成可能で、水素を吸蔵・放出する際に相分解（不均化反応）や構造相転移を抑制可能に結晶構造制御した安定な結晶構造を有する Mg-Ni 系水素吸蔵合金及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】既存の Mg 系水素吸蔵合金では、実用に使

用されている希土類-Ni 系合金など他の水素吸蔵合金と比べて水素吸蔵量が多い。例えば、 $Mg_2Ni$  の水素吸蔵量は 3.6 質量%であり、この値は  $LaNi_5$  の場合の 1.4 質量%の約 2.6 倍に達する。

【0003】しかし、Mg 系水素吸蔵合金は次の点で実用合金の  $LaNi_5$  等と大きく異なっている。それは、既存の Mg 系水素吸蔵合金では、水素の吸蔵・放出の際に必ず相分解や構造相転移を伴うことである。相分解や構造相転移では、母相を構成する金属原子の拡散を必要とするため、水素の吸蔵・放出には 250℃以上の高温を必要とする。

【0004】例えば、希土類-Mg 系水素吸蔵合金である  $LnMg_{12}$  ( $Ln: La, Ce, Mm$  (ミッシュメタル)) は、水素化に伴い安定な水素化物である  $MgH_2$  と  $LnH_3$  とに相分解してしまう。この相分解反応は不均化反応と呼ばれる。

【0005】また、代表的な Mg-Ni 系水素吸蔵合金である  $Mg_2Ni$  では、水素を吸蔵・放出する際に構造相転移を伴う。その水素化物  $Mg_2NiH_4$  における水素の安定性は極めて高く、実用的でない。

【0006】Mg 系水素吸蔵合金における上記の問題を解決するには、水素を吸蔵・放出する際に、不均化反応や構造相転移を起こさず、母相の結晶格子を保持し、結晶格子の隙間に水素原子が侵入する侵入型水素化物を形成することのできる合金の開発が必要である。

【0007】これまで、溶解法によって既存合金の部分置換による改良が試みられているが、上記の問題を解決するには至っていない。例えば  $Mg_2Ni$  をベースとし、Ni 元素の存在する原子位置を他の金属元素で部分置換した合金  $Mg_2Ni_{0.75}M_{0.25}$  ( $M: V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn$ ) では、水素化物形成の際の構造相転移を抑制することができず、必ず  $Mg_2NiH_4$  が析出する。そのため、部分置換は水素の吸蔵・放出温度にほとんど影響を与えていない。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、上記問題点を解消し、水素の吸蔵・放出に伴う相分解や構造相転移を抑制し、母相の結晶格子を保持したまま、結晶格子の隙間に水素原子が侵入する、侵入型水素化物を形成することのできる、実用的に使いやすい安定な結晶構造を有する Mg-Ni 系水素吸蔵合金を提供するものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】課題を解決するために本発明は、Mg と Ni を構成元素に含む安定な結晶構造を有する Mg-Ni 系水素吸蔵合金であって、Mg 及び Ni を同時に、あるいはそれらのうち一方を他の金属元素で部分置換して構造制御を行い、水素化物形成の際に母相の結晶格子を保持できることを特徴とするものである。

【0010】この場合の構造制御の手法として、メカニカルアロイング処理（以下、MA 処理。）及び急冷凝固処理、あるいはそれらの処理に続く熱処理を用いること

ができる。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明材料は、水素吸蔵合金である非晶質相MgNi合金を基本組成とするMg-Ni系水素吸蔵合金において、Mg及びNiの一方または両方を他の金属元素で部分置換することにより、結晶格子を形成した安定な結晶構造を有するMg-Ni系水素吸蔵合金である。

【0012】安定化させる結晶構造としては、水素吸蔵量の観点から塩化セシウム型構造などの立方晶構造やホウ化クロム型構造などの斜方晶構造が望ましい。これらの結晶構造には、金属原子1個당りに水素原子が侵入できる結晶格子の隙間の数が多い。

【0013】ところで、金属間化合物の中には、電子化合物と呼ばれる一群の化合物の集団がある。これらの化合物の価電子数 $e$ と原子数 $a$ との比 $e/a$ の値が特定の値になる組成で、特定の結晶構造を持つ金属間化合物が出現する。この経験則はヒューム・ロザリの法則と呼ばれる。

【0014】例えば $e/a = 1.5$ の化合物の一部は、体心立方構造あるいはそれが秩序化した塩化セシウム型構造をとることが知られている。MgNiの場合、Mgの価電子数は2、Niの価電子数は0とされるので、 $e/a = (2 + 0)/2 = 1$ である。そこで、Mgより価電子数が多い元素でMgを置換していくと $e/a$ の値は増加し、ある置換量を境に非晶質構造が体心立方構造または塩化セシウム型構造などの立方晶構造に安定化する可能性がある。しかし、これまで溶解法で作製されたMg-Ni系水素吸蔵合金では、これらの結晶構造は実現していなかった。

【0015】本発明の立方晶構造あるいは斜方晶構造などの安定な結晶構造を持つMg-Ni系水素吸蔵合金は、それを構成する元素単体、あるいはそれを構成する元素からなる金属間化合物を出発原料とするアルゴン雰囲気中でのMA処理によってのみ、もしくはMA処理とそれに続く熱処理、あるいは、目的組成の溶湯の急凝固処理によってのみ、もしくは急凝固処理とそれに続く熱処理によって作製することができる。

#### 【0016】

【実施例】実施例合金は、Mg<sub>2</sub>NiとNi、アルミニウム（以下、Al。）を出発原料にし、結晶構造を塩化セシウム型構造に安定化させたMg-Al-Ni系水素吸蔵合金である。この場合の構成元素の原子比は $(Mg + Al)/Ni = 1$ である。AlはMgより原子番号がひとつだけ大きく、価電子数は1個多い。したがって、MgをAlで徐々に置換していくと、 $e/a$ の値は増加する。

【0017】Mg<sub>2</sub>Niの粗粉碎粒と純Ni粉末、純Al粉末を鋼製ボールとともに鋼製ボールミル容器に入れ、1MPaのアルゴンガスで置換する。そして、この容器を遊星型ボールミル装置にセットし、400rpmで80時間MA処理を行った。

【0018】図1に $(Mg_{1-x}Al_x)Ni$ 粉末 ( $x \leq 0.5$ ) の

X線回折図形を示す。 $x \leq 0.2$ では非晶質構造であるが、 $0.3 \leq x$ では塩化セシウム型構造を持つ結晶相がMA処理のみで形成している。

【0019】この結晶相は、少なくとも500℃まで塩化セシウム型構造を保持することができる。図2に $x = 0$ 、0.1、0.3の各粉末試料の構造の熱的安定性を示差熱分析で調べた結果を示す。

【0020】非晶質構造である $x = 0$ 及び0.1の試料では、結晶化反応に伴う二つの発熱ピークが見られる。一方、MA処理のみで既に塩化セシウム構造に安定化している $x = 0.3$ の試料では、結晶化反応などエンタルピー変化を伴う反応は起きていない。

【0021】 $x = 0.3$ の試料では母相の結晶格子を保持したまま、水素原子が結晶格子の隙間に侵入し、侵入型水素化合物を形成する。この試料を20℃、水素圧力1MPaで水素化処理すると、約1wt.%の水素が吸蔵される。図3に水素化処理に伴う結晶構造の変化をX線回折測定で調べた結果を示す。水素化処理後の試料の回折ピークが、水素原子の格子間への侵入による結晶格子の膨張に伴って低角側にシフトしている以外には、X線回折図形に大きな変化は見られない。

【0022】以上の実験結果から、非晶質相MgNi合金のMgをAlで部分置換した $(Mg_{1-x}Al_x)Ni$ では、 $0.3 \leq x$ で塩化セシウム型構造に安定化し、その構造が500℃までの熱処理および室温における水素化処理に対して安定に保持されることが明らかになった。

【0023】この実施例において、MgをすべてAlで置換するとAlNiになる。図1に示しているように、AlNiもまた、 $(Mg_{1-x}Al_x)Ni$  ( $0.3 \leq x$ )と同様に塩化セシウム型構造を持つ。

【0024】したがって、この実施例から、次のことを当然予想することができる。AB型合金のA原子を他の元素であるC原子で部分置換した合金 $(A_{1-x}C_x)B$ の構造は、ある $x$ の値を境に $x = 1$ である合金CBの構造になる。

【0025】例えば、MgNiを基本組成としてMgをジルコニウム（以下、Zr。）で置換して $(Mg_{1-x}Zr_x)Ni$ を作製することを考える。この場合、 $x$ の値を増加させると、AB型水素吸蔵合金のひとつとして知られるZrNiの結晶構造である、ホウ化クロム型構造に安定化させることが当然可能である。

#### 【0026】

【発明の効果】本発明によれば、MgとNiを含むMg-Ni系水素吸蔵合金において、MgおよびNiの一方あるいは両方を他の金属元素で置換することにより結晶格子を形成し、水素を吸蔵・放出する際に不均化反応や構造相転移を抑制可能に構造制御した安定な結晶構造を有するMg-Ni系水素吸蔵合金の作製が可能となる。

【0027】さらに、その結晶構造は500℃までの熱処理および1MPaの水素圧力での室温における水素化処理

後も安定に保持された。本発明によれば、これまでMg系水素吸蔵合金では困難とされてきた、室温における水素の吸蔵・放出が可能となる。

【図面の簡単な説明】

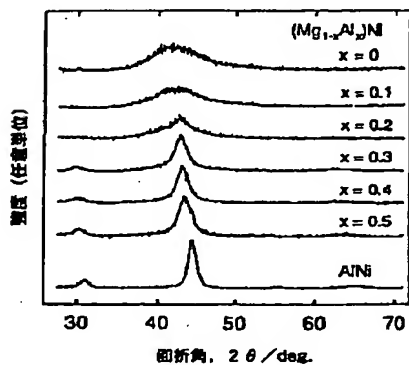
【図1】実施例において得られた合金粉末のX線回折測定の結果を示す図である。

\*

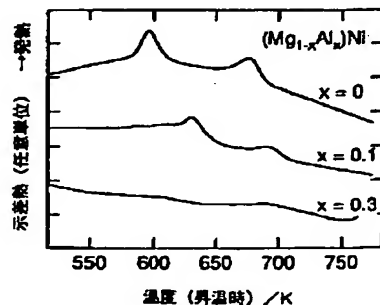
\* 【図2】実施例において得られた合金粉末の示差熱分析結果を示す図である。

【図3】実施例において得られた(Mg<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>)Ni合金粉末の水素化処理前および後のX線回折測定結果を示す図である。

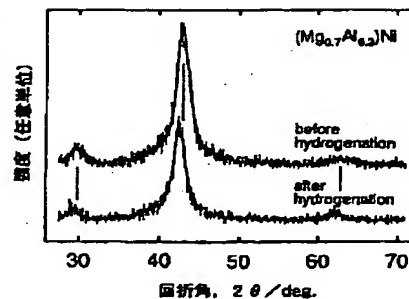
【図1】



【図2】



【図3】



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-037107

(43)Date of publication of application : 18.02.1991

(51)Int.Cl.

C01B 21/082

(21)Application number : 01-167019

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.1989

(72)Inventor : KAWAGUCHI MASAYUKI  
NOZAKI KOJI  
KIDA YASUSHI

## (54) PRODUCTION OF MG OR ZN CARBONITRIDE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a compound useful as a raw material for fertilizers, herbicides or nitrogen compounds by reacting carbon nitride with Mg or Zn or a halide thereof.

CONSTITUTION: Carbon nitride, having a layer structure and expressed by the formula  $[(C_3N_3)_2 N_x H_y]$  ( $2 \leq (x) \leq 4$ ;  $0 \leq (y) \leq 8$ ) is reacted with a compound expressed by the formula M or  $MX_2$  (M is Mg or Zn; X is halogen) at a temperature within the range of 600–1000° C to afford Mg or Zn carbonitride. The carbon nitride which is the raw material is obtained by reacting cyanuric chloride with ammonia and then thermally decomposing the resultant reaction product at about 400–600° C, etc. The aforementioned compound is a carbonitride expressed by the formula  $MgCN_2$  or  $ZnCN_2$  at 2:1 ratio of nitrogen to carbon.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-37107

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 01 B 21/082識別記号 庁内整理番号  
K 7508-4G

⑭ 公開 平成3年(1991)2月18日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 MgまたはZnの炭窒化物の製造法

⑯ 特 願 平1-167019

⑰ 出 願 平1(1989)6月30日

⑱ 発 明 者 川 口 雅 之 山口県宇部市野中1-9-17  
 ⑲ 発 明 者 野 崎 浩 二 山口県山口市大字佐山1214-14  
 ⑳ 発 明 者 喜 田 康 山口県宇部市野中1-2-18  
 ㉑ 出 願 人 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地  
 社  
 ㉒ 代 理 人 弁理士 坂本 栄一

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

MgまたはZnの炭窒化物の製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 層状構造を有し、一般式 $[(C_3N_3)_2MxHy]$ (ただし、 $2 \leq x \leq 4, 0 \leq y \leq 8$ )で表わされる窒化炭素にMまたは $MX_2$ (ただし、MはMgまたはZn、Xはハロゲンを示す。)を600～1000℃の温度範囲で反応させることを特徴とする $MCN_2$ (ただし、Mは前記同様のMgまたはZnを示す。)で表わされるMgまたはZnの炭窒化物の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、肥料、除草剤、窒素化合物の原料等として有用なZnまたはMgの炭窒化物の製造法に関する。

## 〔従来の技術とその解決しようとする課題〕

従来、トリアジン環を有するポリマーとして、ビニル-s-トリアジン類の重合体[高分子38, 196(1989)]あるいはメラミン樹脂などが知られて

いるが、前者は一次元(線状)のポリマーであり、後者は三次元的に無秩序に結合するためアモルファスである。s-トリアジン環は6 $\pi$ 電子系であり、6原子(炭素3個、窒素3個)は同一平面を形成するため二次元的に $\pi$ 電子系を拡張できれば、光学的、電気的に非常に有用な材料となり得ることが期待されるが、今まで二次元平面を形成するトリアジン環状ポリマーは合成されていなかった。

そこで、本発明者らは種々の条件で検討を重ねた結果、塩化シアヌルやメラミンのような炭素と窒素のトリアジン環を含む化合物を反応原料とすることにより合成される新規な化合物である窒化炭素とその製造方法を見い出し、すでに出願している[「窒化炭素およびその製造方法」(特願昭63-173186号)]。

またその後、上記窒化炭素とアルカリ金属の化合物についても出願し(特願平1-27240号)、この化合物が、層状構造を有する新しい化合物であることを示した。

〔問題を解決するための手段〕



本発明者らは、上記窒化炭素と他の元素との反応について検討を重ねた結果、Hg、Znまたはそのハロゲン化物と反応を行なうことにより、上記金属の炭窒化物が生成することを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、一般式 $[(C_3N_3)_2MxHy]$ （ただし、 $2 \leq x \leq 4$ 、 $0 \leq y \leq 8$ ）で表わされる窒化炭素にMまたは $HX_2$ （ただし、MはHgまたはZn、Xはハロゲンを示す。）を600～1000℃の温度範囲で反応させることを特徴とする $M CN_2$ （ただし、Mは前記同様のHgまたはZnを示す。）で表わされるHgまたはZnの炭窒化物の製造法である。

原料となる窒化炭素は先に出願した特願昭63-173186号で詳述しているが、塩化シアヌルとアンモニアまたは塩化シアヌルとメラミンを反応させた後、400～600℃で熱分解することにより得られる。該化合物は、一般式 $[(C_3N_3)_2MxHy]$ （ただし、 $2 \leq x \leq 4$ 、 $0 \leq y \leq 8$ ）で示される層状ポリマーで、塩化シアヌル-アンモニア系、メラミンのみ、メラミン-塩化シアヌル系より合成され

たものが本発明の原料として好ましい。なお、窒化炭素に関し、先の出願の場合と一般式の表現方法は異なるが、化合物中の構成原子の比率は全く同じであり、全く同じ化合物を示している。

本発明の化合物は、上記窒化炭素と金属元素であるHgもしくはZn、または上記金属のハロゲン化物、たとえば $HgCl_2$ 、 $HgBr_2$ 、 $HgI_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 $ZnI_2$ 等が使用できるが、これらは水和物の形で用いることができる。また、Hgの場合は、金属よりハロゲン化物の方が反応性が高く、好ましい。

反応は原料の窒化炭素と上記原料粉末を混合した後、窒素等の不活性ガス中で加熱反応させることにより得られる。すなわち、反応温度を600～1000℃、好ましくは800～950℃の範囲に設定すると、 $MgCN_2$ または $ZnCN_2$ で表わされる炭窒化物となる。

反応温度が600℃に達しない温度で200℃以上の場合、出発原料の一つである窒化炭素の層状構造の $>NH$ で囲まれた0.394 nmの空孔内に金属また

は金属のハロゲン化物が取り込まれた構造の一般式 $C_6N_6H_6MxX_2$ （ただし、 $8 \leq x \leq 10$ 、 $0 \leq \alpha \leq 10$ 、 $0.6 \leq \gamma \leq 1.5$ 、 $0 \leq \delta \leq 1$ 、MはHgまたはZn、Xはハロゲンを示す。）で表わされる化合物が生成する。反応原料がHgまたはZnの金属の場合、 $\delta$ は0となる。前記構造は、X線回折スペクトルおよびIRスペクトルより確かめられた。また、金属ハロゲン化物が窒化炭素の構造内に取り込まれる際、一部は $>NH$ の水素と反応してハロゲン化水素として飛散するため、もとの化合物よりハロゲンの量が少なくなっている。上記化合物は安定で、空気中に曝しても殆ど吸湿、分解等は起こらない。

反応温度が200℃より低い場合は、反応は殆ど進行しない。

一方、反応温度が1000℃より高い場合、一旦生成した化合物は分解してしまう。

遷移金属のハロゲン化物の使用量は、原料の窒化炭素201gに対して、0.8～2.0 mol 好ましくは0.9～1.5 mol の割合で使用、反応させる。

0.8 mol より少ない場合、未反応の窒化炭素が

残留するため好ましくなく、一方2.0 mol より多すぎると逆に未反応の金属または金属塩が多量に残りその除去が困難になる。

本発明で製造された化合物は、 $ZnCN_2$ の場合は灰白色、 $HgCN_2$ の場合は白色となり、水によって分解しないが、酸により分解する。

これらの化合物の同定は、X線回折、IR、元素分析により分析を行った。 $HgCN_2$ の場合はJCPDSカードによりX線回折のパターンはみつからなかったが、IRおよび元素分析により、上記化合物であることは間違いないと推定される。また、 $ZnCN_2$ は、X線回折、IR、元素分析のいずれの結果も、上記化合物であることを示している。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

#### 実施例1

石英反応管内に、窒化炭素1.0gとZn粉末0.33gの混合物を反応皿に入れて設置し、窒素気流中で900℃に昇温し1時間反応させた。

生成物0.28gは灰白色に着色していたが、空気

中では殆ど吸湿、分解等をおこさず安定に存在していた。

この生成物の元素分析値、およびその組成を第1表に示す。次に、生成物のX線回折図を第1図に示すが、JCPDSカードに記載されているX線スペクトルからみて、 $ZnCN_2$ の化学構造を示している。

さらに、本実施例の生成物のIRスペクトルを第3図に示すが、この場合も $-C\equiv N$ および $=N-C\equiv N$ の伸縮振動を示す $2048\text{cm}^{-1}$ の鋭い吸収およびそれらの変角振動に起因すると考えられる $700\text{cm}^{-1}$ 付近の鋭いピークが観察され、これは上記したX線回折スペクトルおよび組成分析の結果と一致しており、本実施例の生成物は、 $ZnCN_2$ であると推定される。

#### 実施例2

石英反応管内に、窒化炭素 $1.0\text{g}$ と $ZnCl_2$ の粉末 $0.68\text{g}$ の混合物を反応皿に入れて設置し、窒素気流中で $900^\circ\text{C}$ に昇温し1時間反応させた。

生成物 $0.25\text{g}$ は、実施例1で生成した化合物と

全く同じものであった。

#### 実施例3

石英反応管内に、窒化炭素 $0.3\text{g}$ と $MgCl_2$ の粉末 $0.14\text{g}$ の混合物を反応皿に入れて設置し、窒素気流中で $900^\circ\text{C}$ に昇温し1時間反応させた。

生成物 $0.04\text{g}$ は白色粉末で、空気中では殆ど吸湿、分解等をおこさず安定に存在していた。

この生成物の元素分析値、およびその組成を第1表に示す。次に、生成物のX線回折図を第2図に示すが、JCPDSカードにはこのX線スペクトルに該当するものをみつけることはできなかった。

さらに、本実施例の生成物のIRスペクトルを第4図に示すが、この場合も $-C\equiv N$ および $=N-C\equiv N$ の伸縮振動を示す $2048\text{cm}^{-1}$ の鋭い吸収およびそれらの変角振動に起因すると考えられる $700\text{cm}^{-1}$ 付近の鋭いピークが観察され、X線解析結果では確認できなかったものの、IRの結果および組成分析の結果からみて、本実施例の生成物は、 $MgCN_2$ であると推定される。組成分析で若干の水素が認められるが、これは原料中の水素が反応後も化合物

に付着しているためと考えられる。

第1表

実施例	元素分析値(重量%)				組成
	C	N	H	MgまたはZn	
実施例1	11.5	27.4	0	(Zn) 56.5	Zn $C_{1.1}N_{2.3}$
実施例2	12.0	26.9	0.1	(Zn) 56.3	Zn $C_{1.2}N_{2.2}H_{0.1}$
実施例3	17.1	40.4	0.5	(Mg) 35.0	Mg $C_{1.0}N_{2.0}H_{0.4}$

#### [発明の効果]

本発明による窒化炭素とMgまたはZnの化合物は、窒素と炭素が2:1の割合の $MgCN_2$ または $ZnCN_2$ で表わされる炭窒化物となり、これらの化合物は肥料、除草剤、窒素化合物の原料として極めて有用である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、原料となる窒化炭素とZn粉末を $900^\circ\text{C}$ の温度で反応させた時の化合物のX線回折図であり、第2図は、原料となる窒化炭素と $MgCl_2$ を $900^\circ\text{C}$ の温度で反応させた時の化合物のX線回折

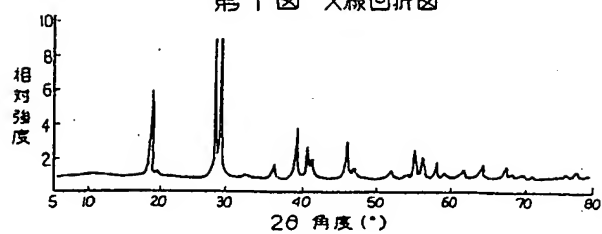
図である。

また第3図は、原料となる窒化炭素とZn粉末を $900^\circ\text{C}$ の温度で反応させた時の化合物のIRスペクトルであり、第4図は、原料となる窒化炭素と $MgCl_2$ を $900^\circ\text{C}$ の温度で反応させた時の化合物のIRスペクトルである。

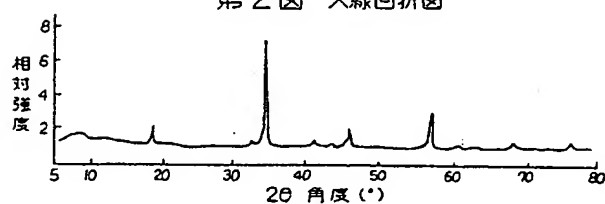
特許出願人 セントラル硝子株式会社  
代理人 弁理士 坂本 栄一



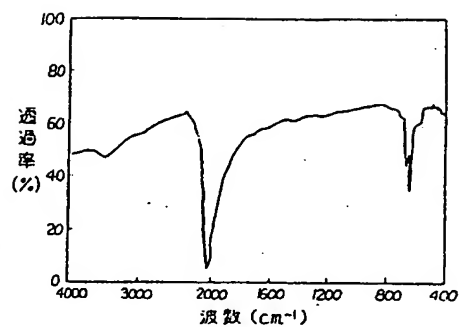
第1図 X線回折図



第2図 X線回折図



第3図 IRスペクトル



第4図 IRスペクトル

